

## Embedded cluster model を用いた担持金属触媒の 金属・表面間相互作用の研究

○松井 正冬<sup>1</sup>, 榊 茂好<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>京大 ESICB, <sup>2</sup>京大福井セ

fuyu@esicb.kyoto-u.ac.jp

**【序論】** 金属ナノ粒子が担体表面上に分散・担持した担持金属触媒の理論研究では、周期境界条件を利用したスラブモデル、あるいは孤立系のクラスターモデルが用いられてきた。スラブモデルは高精度の電子状態計算が困難であり、クラスターモデルでは無限系から切り出した結合部分の処理と省略された部分からの影響、特に長距離力である静電相互作用が取り込まれていないなど、各々に問題がある。本研究では、スラブモデルにより求めた静電ポテンシャルをクラスターモデルに作用させる「埋め込みクラスターモデル (embedded cluster model)」の開発を試みた。Rh<sub>2</sub>と AlPO<sub>4</sub>との相互作用をスラブモデル、クラスターモデル、埋め込みクラスターモデルとで比較し、静電場の効果を検討した。

**【モデルと手法】** Rh<sub>2</sub>/AlPO<sub>4</sub>のスラブモデルは過去の研究<sup>1</sup>で構築したものをを用いた。クラスターモデルは Rh<sub>2</sub>/5(AlPO<sub>4</sub>) をスラブモデルの構造から切り出し、Al と結合している PO 端は H で、PO<sub>4</sub> と結合する Al 端は OH で終端させた。スラブモデルの原子位置に点電荷を配置して静電場を表現し、点電荷で数百Å程度までクラスターを取り囲み、遠距離の静電相互作用を取り込んだ。点電荷には、スラブモデルで求めた Bader 電荷を用いた。計算には VASP と gaussian09 を使用した。

**【結果と考察】** これまでの我々の研究から Rh<sub>2</sub>/AlPO<sub>4</sub>では、Rh<sub>2</sub>吸着に伴う表面構造変化により最低非占有軌道が表面3配位 Al に局在化し、同時にエネルギー準位が低下して、Rh<sub>2</sub>から表面への電荷移動相互作用に大きく関与していることが明らかにされている<sup>1</sup>。クラスターモデルを周期的に配置した無限系(周期的クラスターモデル)を作り、スラブ計算と同様のレベルで、Rh<sub>2</sub>-表面間相互作用エネルギーを比較したところスラブモデルとほぼ同じ値となり(表1)、静電相互作用を取りこめばクラスターモデルが実用的なレベルで利用可能であることを示している。そこで、点電荷で静電相互作用を考慮した埋め込みクラスターモデルを検討した。クラスターモデルの HOMO, LUMO エネルギーは、図1に示すように、考慮する点電荷をどの位広く取るかに大きく依存する。図1の点電荷数約100万は500 Å程度離れた部分の点電荷を考慮したことに対応しているが、HOMO, LUMO エネルギーの変化は大きく長距離の静電相互作用の重要性を示している。特に HOMO は、点電荷を考慮しない通常のクラスターモデルではクラスター末端の領域に存在しているが、埋め込みクラスターモデルでは Rh<sub>2</sub>と相互作用する PO 部分に存在し、スラブモデルで得られた描像に近くなる。しかし、Rh<sub>2</sub>-表面間相互作用エネルギーは、表1に示すように、点電荷数を100万個程度に増やしてもスラブモデルの結果とは一致していない。現時点では、静電場を効果的な表現が出来ないが、今後、静電場を改良することにより埋め込みクラスターモデルが構築出来ると期待される。

表1: Rh<sub>2</sub>-AlPO<sub>4</sub>相互作用エネルギー; (a) スラブモデル, (b) 周期的クラスターモデル, (c) クラスターモデル, (d) 埋め込みクラスターモデル (点電荷 < 500 Å)

(eV)	a	b	c	d
E <sub>int</sub>	5.36	5.11	5.39	6.53

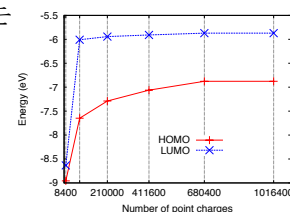


図1: HOMO, LUMO エネルギーの点電荷数依存性

<sup>1</sup> M. Matsui, M. Machida, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 19752–19762.